

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-239485**

(43)Date of publication of application : **05.09.2000**

(51)Int.Cl.

**C08L 59/00**

**C08K 3/00**

**C08K 5/21**

**C08K 5/29**

**C08L 33/02**

(21)Application number : **11-363799**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **22.12.1999**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO  
KURITA HAYATO**

(30)Priority

Priority number : 10370808    Priority date : **25.12.1998**    Priority country : JP

## (54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the heat stability of a polyacetal resin and control the generation of formaldehyde.

SOLUTION: The polyacetal resin composition consists of 100 pts.wt. polyacetal resin, 0.0001-2 pts.wt. ionomer resin and 0.01-10 pts.wt. of at least one inhibitor selected from urea or its derivatives and amidine derivatives. The composition may also contain an antioxidant, an alkali or alkaline earth metal compound, a stabilizer, a coloring agent, a nitrogenous compound and the like.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyacetal resin constituent which consists of a kind of inhibitors chosen from polyacetal resin, ionomer resin, a urea or its derivative, and an amidine derivative at least.

[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which ionomer resin consists of ethylene-(meta) acrylic-acid copolymers.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which the metal of ionomer resin was chosen from alkali metal, alkaline earth metal, transition metals, and a periodic-table 3B group metal and which is a kind at least.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which the metal of ionomer resin was chosen from a lithium, sodium, a potassium, magnesium, calcium, barium, zinc, and aluminum and which is a kind at least.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a mono-N-permutation urea or a urea condensation product.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from the group which a urea derivative becomes from the condensation product of biuret, BIUREA and a urea, and formaldehyde and which is a kind at least.

[Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a condensation product of a urea and one to C6 aldehyde.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is mono-ureido or diureide.

[Claim 9] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is un-annular ureido or annular ureido.

[Claim 10] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which a urea derivative becomes from the ureido of dicarboxylic acid, the ureido of alpha-oxy acid, the ureido of beta-aldehydic acid, ureido acid, allantoin, and its derivative.

[Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of monochrome or diureide, and a metal.

[Claim 12] The polyacetal resin constituent according to claim 11 which is a salt with at least one sort of metals chosen from the group to which a urea derivative serves as monochrome or diureide from alkali metal, alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, a periodic-table 2B group metal, a periodic-table 3B group metal, a periodic-table 4B group metal, and a periodic-table 8 group metal.

[Claim 13] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of allantoin or allantoin, and a metal.

[Claim 14] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is allantoin dihydroxy aluminum.

[Claim 15] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amidine derivative is the nitrogen content compound of five membered-rings.

[Claim 16] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amidine derivative is a creatinine or its derivative.

[Claim 17] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains ionomer resin 0.0001 - 2 weight sections, and an inhibitor 0.01 - 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 18] Furthermore, the polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from an

antioxidant, alkali or the alkaline-earth-metal compound, the stabilizer, and the coloring agent and which contains a kind at least.

[Claim 19] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing a nitrogen content compound according to claim 1.

[Claim 20] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amount of generating formaldehyde is below surface area 2.0microper two g of mold goods when it saves at the temperature of 80 degrees C about mold goods in a closed space for 24 hours. [ of 1cm ]

[Claim 21] The manufacture approach of the polyacetal resin constituent which mixes polyacetal resin, ionomer resin, and an inhibitor according to claim 1.

[Claim 22] Polyacetal resin mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Claim 23] Polyacetal resin mold goods according to claim 22 whose amount of generating formaldehyde is below surface area 2.0microper two g of mold goods when it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours. [ of 1cm ]

[Claim 24] Polyacetal resin mold goods according to claim 22 with which mold goods are chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components and which are kinds at least.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239485

(P2000-239485A)

(43) 公開日 平成12年 9 月 5 日 (2000. 9. 5)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>     | 識別記号                       | F I           | テ-マコ-ト* (参考)                                       |
|-------------------------------|----------------------------|---------------|--|
| C 0 8 L 59/00                 |                            | C 0 8 L 59/00 |  |
| C 0 8 K 3/00                  |                            | C 0 8 K 3/00  |  |
| 5/21                          |                            | 5/21          |  |
| 5/29                          |                            | 5/29          |  |
| C 0 8 L 33/02                 |                            | C 0 8 L 33/02 |  |
| 審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 15 頁) |                            |               |  |
| (21) 出願番号                     | 特願平11-363799               | (71) 出願人      | 390006323<br>ポリプラスチックス株式会社<br>大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号 |
| (22) 出願日                      | 平成11年12月22日 (1999. 12. 22) | (72) 発明者      | 原科 初彦<br>静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内              |
| (31) 優先権主張番号                  | 特願平10-370808               | (72) 発明者      | 栗田 早人<br>静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内              |
| (32) 優先日                      | 平成10年12月25日 (1998. 12. 25) | (74) 代理人      | 100090686<br>弁理士 鍛田 充生                             |
| (33) 優先権主張国                   | 日本 (J P)                   |               |  |

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の熱安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂100重量部と、アイオノマー樹脂0.0001~2重量部と、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択された少なくとも一種の抑制剤0.01~10重量部とでポリアセタール樹脂組成物を構成する。前記ポリアセタール樹脂組成物は、さらに酸化防止剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、安定剤、着色剤、窒素含有化合物などを含んでもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアセタール樹脂と、アイオノマー樹脂と、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択された少なくとも一種の抑制剤とで構成されているポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 2】 アイオノマー樹脂が、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体で構成される請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 3】 アイオノマー樹脂の金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び周期表 3 B 族金属から選択された少なくとも一種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】 アイオノマー樹脂の金属が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛及びアルミニウムから選択された少なくとも一種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】 尿素誘導体が、モノ N-置換尿素又は尿素縮合体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 6】 尿素誘導体が、ビウレット、ビウレア、及び尿素とホルムアルデヒドとの縮合体からなる群より選択された少なくとも一種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 7】 尿素誘導体が、尿素と C<sub>1</sub>~6 アルデヒドとの縮合体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 8】 尿素誘導体が、モノウレイド、又はジウレイドである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 9】 尿素誘導体が、非環状ウレイド又は環状ウレイドである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 10】 尿素誘導体が、ジカルボン酸のウレイド、α-オキシ酸のウレイド、β-アルデヒド酸のウレイド、ウレイド酸、アラントイン及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 11】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 12】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表 1 B 族金属、周期表 2 B 族金属、周期表 3 B 族金属、周期表 4 B 族金属、及び周期表 8 族金属からなる群より選択される少なくとも一種の金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 13】 尿素誘導体が、アラントイン又はアラントインと金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 14】 尿素誘導体が、アラントインジヒドロキシアルミニウムである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 15】 アミジン誘導体が、5員環の窒素含有化合物である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 16】 アミジン誘導体が、クレアチニン又はその誘導体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

10 【請求項 17】 ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、アイオノマー樹脂 0.0001~2 重量部、抑制剤 0.01~10 重量部を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 18】 さらに、酸化防止剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、安定剤及び着色剤から選択された少なくとも一種を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 19】 さらに、窒素含有化合物を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

20 【請求項 20】 成形品について、温度 80℃で 24 時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 2.0 μg 以下である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 21】 ポリアセタール樹脂と、アイオノマー樹脂と、請求項 1 記載の抑制剤とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項 22】 請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

30 【請求項 23】 温度 80℃で 24 時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積 1 cm<sup>2</sup> 当たり 2.0 μg 以下である請求項 22 記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項 24】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品及び医用部品から選択される少なくとも一種である請求項 22 記載のポリアセタール樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

50 【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧品用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程など

の加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0003】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0004】しかし、これら安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0005】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン又はその誘導体、ポリアミド、ポリアクリルアミド誘導体などの特定の窒素含有化合物、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。ま

た、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0006】特開昭52-59646号公報には、ポリアセタールコポリマーに酸化防止剤、アルキレンウレタン類、及び尿素を添加することにより、熱及び酸化雰囲気に対する安定性を改善させ、着色を生じないポリアセタール樹脂組成物が開示されている。しかし、酸化防止剤及び尿素の添加だけでは、未だホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することが困難である。

【0007】特開昭61-145245号公報には、ポリアセタールの熱安定性を改良するため、アセタールポリマーに、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸との低分子量コポリマーのイオン性塩を少量配合した成形用組成物が開示されている。また、アミジン系安定剤として、シアノグアニジン類、トリアジン類などを用いることが記載されている。

【0008】特開昭63-260949号公報には、ポリアセタール樹脂に、ヒンダードフェノール、ヒドロキシカルボン酸の金属塩、滑剤、窒素含有熱安定剤（メラミン、シアノグアニジンなどのアミジン化合物）、核形成剤、帯電防止剤などを添加したポリアセタール成形用組成物が開示されている。この文献では、前記添加剤により、加熱老化中の黄変に対する耐性、機械的性質、加工適性、紫外線に対する安定性、及び静電気の蓄積に対する抵抗を向上させている。

【0009】しかし、これらの文献では、熱安定性、機械的性質、成形加工性などは改善できるものの、ホルムアルデヒド発生を大幅に抑制することが困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0012】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して探索検討を行なった結果、アイオノマー樹脂と特定の抑制剤とを組み合わせると、ポリアセタール樹脂

の安定剤、特に加工時の安定剤として顕著な効果を示すことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、アイオノマー樹脂と、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択された少なくとも一種の抑制剤とで構成されている。前記ポリアセタール樹脂100重量部に対して、前記アイオノマー樹脂の割合は0.0001~2重量部程度、抑制剤の割合は0.01~10重量部程度であってもよい。前記ポリアセタール樹脂組成物は、さらに酸化防止剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、安定剤、着色剤などを含んでもよい。

【0015】本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物の製造方法及び前記ポリアセタール樹脂組成物を成形して得られる成形品も含まれる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、アイオノマー樹脂と、抑制剤とで構成される。

【0017】ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基(-CH<sub>2</sub>O-)を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー（例えば、米国デュボン社製、商品名「デルリン」、旭化成（株）製、商品名「テナック4010」など）、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチックス（株）製、商品名「ジュラコン」など）が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度（好ましくは炭素数2~4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%（例えば、0.05~5モル%）、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0018】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。

【0019】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサ

イド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマルなどの環状エーテルや環状ホルマルを重合することにより製造できる。

【0020】アイオノマー樹脂は、オレフィンと重合性不飽和カルボン酸( $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸)との共重合体で構成され、共重合体に含有されるカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンにより中和されている。

【0021】前記オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの $\alpha$ -C<sub>2-10</sub>オレフィンなどが例示できる。

【0022】重合性不飽和結合を有するカルボン酸には、例えば、不飽和モノカルボン酸[アクリル酸などのプロペン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのブテン酸などのC<sub>3-10</sub>カルボン酸（好ましくはC<sub>3-6</sub>カルボン酸など）など]、不飽和ジカルボン酸[マレイン酸、フマル酸、イタコン酸又はそれらの無水物、もしくはそれらのモノエステルなどが含まれる。

【0023】前記重合性不飽和カルボン酸のうち、特に $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸、エタクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの重合性不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、及び多価カルボン酸（例えばジカルボン酸）のモノエステル（マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチルなどのモノC<sub>1-10</sub>アルキルエステル）などが好適に使用できる。このような不飽和カルボン酸は、単独で使用してホモポリマーを構成してもよく、二種以上を組み合わせるコポリマーを構成してもよい。

【0024】前記共重合体は、さらに他の共重合性単量体と多元共重合体を構成してもよい。共重合性単量体には、(メタ)アクリル酸エステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキルエステル（特に、C<sub>1-10</sub>アルキルエステルなど）など]、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチルなどのジカルボン酸ジC<sub>1-6</sub>アルキルエステルなどが含まれる。カルボキシル基を有する重合体には、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体など）に重合性不飽和カルボン酸がグラフトした酸変性ポリオレフィンも含まれる。

【0025】好ましい共重合体としては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、プロピレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン-(メタ)アクリル酸共重合体などが例示できる。特にエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体が好ましい。

【0026】アイオノマー樹脂における重合性不飽和カ



ルボン酸単位の含有量は、0.1～70モル%、好ましくは0.2～50モル%、さらに好ましくは1～30モル%程度である。また、前記共重合体の分子量は特に制限されないが、例えば、数平均分子量が $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。

【0027】前記アイオノマー樹脂の金属としては、通常、アルカリ又はアルカリ土類金属、遷移金属、周期表3B族金属などが使用できる。金属の原子価は、1～4価、好ましくは1～3価程度である。好ましい金属としては、アルカリ金属（リチウムLi、ナトリウムNa、カリウムK、セシウムCsなど）、アルカリ土類金属（マグネシウムMg、カルシウムCa、ストロンチウムSr、バリウムBaなど）、遷移金属（鉄Fe、ルテニウムRu、銅Cu、銀Ag、亜鉛Znなど）、周期表3B族金属（アルミニウムAlなど）などが挙げられる。1価金属イオンとしては、Li、Na、K、Csなど、2価金属イオンとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Znなど、3価金属イオンとしては、Al、Feなどが挙げられる。特に好ましい金属は、Li、Na、Mg、Ca、Znなどである。前記金属は一種又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0028】前記共重合体の有するカルボキシル基の少なくとも一部は、前記金属（通常、金属イオン）により中和されて塩を形成しており、その中和の割合（中和度）は、全カルボキシル基の1～95%、好ましくは5～90%（例えば、10～80%）程度である。

【0029】このようなアイオノマー樹脂は、例えば、A-CACLYN（アライド・シグナル社製）、ハイミラン（三井デュポンポリケミカル社製）、サーリン（デュポン社製）などとして市販されている。

【0030】本発明の特色は、前記アイオノマー樹脂と特定の抑制剤とを組み合わせることで、ポリアセタール樹脂の加工安定性を著しく向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。前記組み合わせにより、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0031】抑制剤としては、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体（非メラミン系アミジン誘導体）などが挙げられる。

【0032】尿素誘導体としては、例えば、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素【例えば、N-メチル体、N-エチル体などのN-C<sub>1-6</sub>アルキル体、アルキレンジウレア（例えば、メチレンジウレアなどのC<sub>1-6</sub>アルキレンジウレアなど）など】、尿素縮合体などが挙げられる。尿素縮合体は、非環状であっても、環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素の二量体（例えば、ビウレット、ビウレアなど）、尿素の多量体、尿素とアルデヒド化合物との縮合体などが含まれ

る。この縮合体としては、C<sub>1-6</sub>アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体（イソブチリデンジウレアなど）、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体などが挙げられる。前記尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体では、1又は複数の尿素単位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して（n+1）個の尿素単位が縮合していてもよい（nは1以上の整数である）。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルム窒素（メチレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレントトラウレアなどの混合物）として三井化学（株）より市販されている。また、尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0033】好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体（例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの誘導体など）が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。

【0034】非環状モノウレイドとしては、C<sub>2-6</sub>ジカルボン酸のウレイド酸【例えば、シュウ酸のウレイド酸（オキサール酸）、マロン酸のウレイド酸（マロニル酸）など】又はこれらの誘導体（例えば、ウレイド酸の酸アミド）、あるいはウレイド基を有するカルボン酸【例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド基含有C<sub>1-6</sub>モノカルボン酸、ウレイドコハク酸（カルバミルアスパラギン酸）などのカルバミド基含有C<sub>2-6</sub>ジカルボン酸】、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド（アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど）及びカルバミド基含有エステル（アロファン酸エステルなど）などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、C<sub>2-6</sub>カルボン酸のジウレイド【例えば、酢酸のジウレイド（アラントイン酸）など】などが例示できる。

【0035】環状モノウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体（例えば、クロチリデンジウレアなど）、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0036】また、モノウレイド又はジウレイド、特に環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属塩（Li、Na、Kなどの周期表1A族金属塩）、アルカリ土類金属塩（Mg、Ca、Sr、Baなどの周期表2A族金属塩）、周期表1B族金属塩（Cu、Agなどとの塩）、周期表2B族金属塩（Znなどとの塩）、周期表3B族金属塩（Al、Ga、Inなどとの塩）、周期表4B族金属塩（Sn、Pbなどとの塩）、周期表8族金属塩（Fe、Co、Ni、Pd、Ptなどとの塩）などの金属塩（1～4価程度の金属塩）を形成してもよい。

【0037】特に好ましい環状ウレイド誘導体には、アラントイン及びその誘導体が挙げられ、アラントイン誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUND

S Vol.1, p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)」を参照できる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体（例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1, 3-ジメチル体、1, 6-ジメチル体、1, 8-ジメチル体、3, 8-ジメチル体、1, 3, 6-トリメチル体、1, 3, 8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C<sub>1-4</sub>アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など）、また、その金属塩〔アルカリ金属塩（周期表1A属金属塩）、アルカリ土類金属塩（周期表2A属金属塩）、周期表1B属金属との塩、周期表2B属金属との塩、周期表3B属金属との塩、周期表4B属金属との塩、周期表8属金属との塩など〕、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物〔例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体又はそのアルコール変性体（アルコキシメチル体など）など〕、アラントインと窒素含有化合物（アミノ基又はイミノ基含有化合物など）との反応生成物〔例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、アラントインとイミダゾール化合物との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）〕、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d 1ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。

【0038】アラントインと2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭51-36453号公報を参照でき、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物については、特開昭52-102412号公報、特開昭52-25771号公報、特開昭52-25772号公報、特開昭52-31072号公報、特開昭51-19771号公報などを参照できる。アラントインとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭57-118569号公報などを参照できる。アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びd l体のいずれであってもよい。これらのアラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0039】アミジン誘導体には、 $RC(=NH)NH_2$ （Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す。）で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状であってもよく、非メラミン系（非トリアジン系）の環状アミジンであってもよい。さらに、アミジン誘導体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類（グアニジン誘導体）も含まれ、グアニジン類についても、その構造は、非環状であっても、環状であってもよい。非環状アミジンに

は、例えば、アミジン又はその誘導体などが含まれる。好ましいアミジン類は、グアニジン類であり、非環状グアニジンには、例えば、非シアノ系グアニジン（グリコシアミン、クレアチンなどのカルボキシル基を有するグアニジン；グアノリンなどのエステル基を有するグアニジン；又はそれらの誘導体など）が含まれる。

【0040】好ましいグアニジン類は、環状グアニジン類である。環状グアニジンは、 $-R^1NC(=NH)NR^2-$ （ $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。）を環の構成単位として含んでいればよく、特に環のサイズには影響されないが、5員環又は6員環化合物が好ましい。前記式中、 $R^1$ 及び $R^2$ で表わされるアルキル基としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基又はエチル基、アシル基としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にホルミル基、アセチル基、又はプロピオニル基などが好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0041】好ましい環状グアニジン類には、5員環窒素含有化合物が含まれる。5員環窒素含有化合物としては、グリコシアミジン又はその誘導体（例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジン、4, 4-グリコシアミジンなど）、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン（例えば、オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸、2, 4, 5-トリイミノパラバン酸など）、ウラゾールの2つのオキソ基（ $=O$ ）のうち、少なくとも1つのオキソ基（ $=O$ ）をイミノ基（ $=NH$ ）で置換した化合物（例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど）などが例示できる。

【0042】6員環窒素含有化合物には、非メラミン系化合物、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体（例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらのN置換体など）、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。

【0043】前記グアニジン類の中では、5員環窒素含有化合物、特に、グリコシアミジン又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類（例えば、クレアチニンなど）が挙げられる。

【0044】前記尿素誘導体又はアミジン誘導体は、抑制剤として、単独で又は2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0045】上記アイオノマーと抑制剤は、少量であってもアルデヒド（ホルムアルデヒドなど）を有効に捕捉して消臭できるとともに、樹脂との親和性も高い。そのため、樹脂組成物の特性を損なうことがなく、樹脂からのブリードアウトも防止でき、アルデヒド捕捉能を長期

間に亘り維持できる。

【0046】本発明のポリアセタール樹脂組成物において、アイオノマー樹脂及び抑制剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、アイオノマー樹脂0.0001~2重量部、好ましくは0.005~1.5重量部（例えば、0.01~1重量部）程度、抑制剤0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部（例えば、0.01~2重量部）、さらに好ましくは0.02~1重量部程度である。アイオノマー樹脂の割合が0.0001重量部未満、抑制剤の割合が0.001重量部未満では、熱安定性の改良効果が十分でなく、ホルムアルデヒド発生の抑制効果も不十分である。また、アイオノマー樹脂の割合が2重量部を超え、抑制剤の割合が10重量部を超えるとポリアセタール樹脂本来の性質が損なわれる。

【0047】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物及び安定剤などを含んでもよい。

【0048】酸化防止剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0049】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 6-ヘキサジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3, 9-ビス(2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4,

8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

【0050】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)オキサレート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アジベート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシ)エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

【0051】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイトなどが含まれる。

【0052】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0053】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併

用することができる。

【0054】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤（特に、ヒンダードフェノール類）などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、例えば、1, 6-ヘキサンジオールービス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオールービス〔3-（3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、トリエチレングリコールービス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオールービス〔3-（3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、グリセリントリス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC<sub>3-8</sub>アルキレントリオールービス〔3-（3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；例えば、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC<sub>4-8</sub>アルキレンテトラオールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などが好ましい。

【0055】これらの酸化防止剤は単独で又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0056】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、脂肪族カルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、アジピン酸など）、芳香族カルボン酸（例えば、安息香酸、フタル酸、フェニル酢酸など）、一塩基、二塩基又は三塩基オキシカルボン酸（例えば、乳酸、マンデル酸、リンゴ酸、クエン酸など）などのC<sub>1-10</sub>カルボン酸のナトリウム、カルシウム、マグネシウム金属塩；CaO、MgOなどの金属酸化物；Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>などの金属水酸化物；CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの金属炭酸塩などが例示できる。

【0057】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独又は二種以上を組合せて使用でき、その割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部（特に0.001~2重量部）程度の範囲から選択できる。

【0058】安定剤としては、特に加工安定剤や耐候（光）安定剤などが挙げられる。

【0059】加工安定剤としては、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪酸金属塩などから選択された少なくとも一種が使用できる。

【0060】前記ポリアルキレングリコールには、アル

キレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどのC<sub>2-6</sub>アルキレングリコール（好ましくはC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール）など）の単独重合体、共重合体、及びそれらからの誘導体などが含まれる。具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリC<sub>2-6</sub>アルキレングリコール（好ましくはポリC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール）、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体（ランダム又はブロック共重合体など）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体類が挙げられる。好ましいポリアルキレングリコールは、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などである。また、前記ポリアルキレングリコールは、数平均分子量が1×10<sup>3</sup>~1×10<sup>6</sup>（例えば、1×10<sup>3</sup>~5×10<sup>5</sup>）、好ましくは2×10<sup>3</sup>~1×10<sup>5</sup>（例えば、2×10<sup>3</sup>~5×10<sup>4</sup>）程度である。

【0061】脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記エステルを構成する脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、1価の飽和脂肪酸〔カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、モンタン酸などのC<sub>10-34</sub>飽和脂肪酸（好ましくはC<sub>10-26</sub>飽和脂肪酸）など〕、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸〔オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸などのC<sub>10-34</sub>不飽和脂肪酸（好ましくはC<sub>10-26</sub>飽和脂肪酸）など〕、炭素数10以上の二価の脂肪酸（二塩基性脂肪酸）〔セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タブシア酸などの二価のC<sub>10-30</sub>飽和脂肪酸（好ましくは二価のC<sub>10-20</sub>飽和脂肪酸）、デセン二酸、ドデセン二酸などの二価のC<sub>10-30</sub>不飽和脂肪酸（好ましくは二価のC<sub>10-20</sub>不飽和脂肪酸）など〕が例示できる。これらの脂肪酸は一種又は二種以上組合せて使用できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸も含まれる。

【0062】また、脂肪酸エステルを構成するアルコールは、その種類は特に制限されないが、多価アルコールが好ましい。前記多価アルコールとしては、炭素数が2~8程度、好ましくは2~6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのC<sub>2-8</sub>アルキレングリコール（好ま

しくは  $C_{20}$  アルキレングリコール) など) などのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類、ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類、及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体 (例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリンなど) などが例示できる。前記ポリアルキレングリコールの平均重合度は 2 以上 (例えば、2~500)、好ましくは 2~400 (例えば、2~300) 程度であり、平均重合度 16 以上 (例えば、20~200 程度) が好ましく、このようなポリアルキレングリコールは、炭素数 12 以上の脂肪酸とのエステルとして好適に使用される。好ましい多価アルコールは、平均重合度が 2 以上のポリアルキレングリコールである。これらの多価アルコールは一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0063】脂肪酸エステルは、前記脂肪酸と前記アルコールとで構成され、モノエステル、ジエステル、トリエステルなど 1 又は複数のエステル結合を有していてもよい。脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールジステアリン酸エステル、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリントリパルミチン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど) のモノラウレート、モノパルミテート、モノステアレート、ジラウレート、ジパルミテート、ジステアレート、ジベヘネート、ジモンタネート、ジオレート、ジリノレートなどが挙げられる。脂肪酸と多価アルコールから構成された脂肪酸エステルにおいて、多価アルコール由来の少なくとも 1 つの遊離のヒドロキシル基を有するもの、すなわちヒドロキシル基がエステル化されずにエステル中に残存しているものが特に好ましい。

【0064】脂肪酸アミドとしては、前記脂肪酸エステルの項で例示した 1 価又は 2 価の脂肪酸とアミン類 (モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など) との酸アミド (モノアミド、ビスアミドなど) が使用できる。モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第 1 級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第 1 級酸アミド、ステアリンステアリン酸アミド、ステアリンオレイン酸アミドなどの飽和及び/又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第 2 級酸アミドなどが例示できる。好ましい脂肪酸アミドはビスアミドである。前記ビスアミドには、 $C_{10}$  アルキレンジアミン (特に、 $C_{10}$  アルキレンジアミン) と前記脂肪

酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン- (ステアリン酸アミド) オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。

【0065】脂肪酸金属塩としては、前記例示の炭素数 10 以上の脂肪酸と金属との塩が使用できる。前記金属は、1~4 価 (特に 1~2 価) の価数を有するものが好ましく、通常、アルカリ金属 (ナトリウム Na、カリウム K など)、アルカリ土類金属 (マグネシウム Mg、カルシウム Ca など)、周期表 1 B 族金属 (銅 Cu、銀 Ag など)、周期表 2 B 族金属 (亜鉛 Zn など)、周期表 3 B 族金属 (アルミニウム Al など)、周期表 4 B 族金属 (スズ Sn など)、及び周期表 8 族金属 (鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni など) などが使用できる。特にアルカリ土類金属 (Mg、Ca など) 塩を使用するのが好ましい。脂肪酸金属塩の例としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0066】前記加工安定剤は、一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0067】前記のような加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~10 重量部、好ましくは 0.03~5 重量部 (例えば、0.05~3 重量部) 程度、特に 0.05~2 重量部程度である。前記割合が、0.01 重量部未満では、ホルムアルデヒドの十分な抑制効果が得られず、10 重量部を越えると組成物の機械的物性が損なわれるおそれがある。

【0068】耐候 (光) 安定剤としては、(a) ベンゾトリアゾール系化合物、(b) ベンゾフェノン系化合物、(c) 芳香族ベンゾエート系化合物、(d) シアノアクリレート系化合物、(e) シュウ酸アニリド系化合物、(f) ヒンダードアミン系化合物などが例示できる。例えば、(a) ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3, 5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*i*-ソアミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5'-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基含有ベンゾトリ

アゾール類、(b) ベンゾフェノン系化合物としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基含有ベンゾフェノン類、(c) 芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類、(d) シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類、(e) シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル) シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル) シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいフェニル基などを有するシュウ酸ジアミド類、(f) ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体(4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アジベート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ) エタン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、ビス(1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アジベート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレ

ートなどの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類)、又は高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物など)などが例示できる。

【0069】上記のような耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよいが、1種又は2種以上を組み合わせ使用するのが好ましく、(a) ベンゾトリアゾール系化合物、(b) ベンゾフェノン系化合物、(c) 芳香族ベンゾエート化合物、(d) シアノアクリレート系化合物、及び/又は(e) シュウ酸アニリド系化合物の耐候(光)安定剤と、(f) ヒンダードアミン系化合物との併用が好ましい。

【0070】耐候(光)安定剤を添加することにより、ホルムアルデヒド発生抑制に加えて、ポリアセタール樹脂に耐候(光)性を付与することができ、熱安定性だけでなく、光などに対する安定性を向上させることができる。

【0071】耐候(光)安定剤の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~5重量部(例えば、0.01~3重量部)、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度である。

【0072】前記酸化防止剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物及び安定剤は、それぞれ単独で用いてもよく、必要に応じて二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0073】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、さらに窒素含有化合物を含んでもよい。

【0074】塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物(窒素含有樹脂)が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類(ο-トルイジン、p-トルイジン、p-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン)、アミド化合物(マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、p-アミノベンズアミドなど)、ヒドラジン又はその誘導体(ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、ポリアミノトリアジン類(グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体)、ウラシル又はその誘導体(ウラシル、ウリジンなど)、シトシン又はその誘導体(シトシン、シチジンなど)などが例示できる。

【0075】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂(グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共



縮合樹脂など)、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂(アニリン樹脂など)、ポリアミド樹脂(例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど)、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテルなどが例示できる。

【0076】好ましい窒素含有化合物には、ポリアミノトリアジン類(メラミン又はその誘導体)、窒素含有樹脂(メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂など)が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂が好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂)、特に架橋メラミン樹脂が好ましい。

【0077】これらの窒素含有化合物は単独で又は二種以上使用でき、窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.02~2.5重量部(特に0.02~1重量部)程度の範囲から選択できる。

【0078】また、本発明のポリアセタール樹脂組成物に、さらに着色剤を混合することも可能である。着色剤としては、各種染料または顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示でき、有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせ用いてもよい。カーボンブラック又はチタン白(酸化チタン)などの光遮蔽効果の高い着色剤を用いると、耐候(光)性を向上できる。

【0079】着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.3~3重量部程度である。

【0080】本発明の樹脂組成物に、必要に応じて耐候(光)性に優れた樹脂、例えば、アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレートなどのC<sub>10</sub>アルキル(メタ)ア

クリレート)の単独又は共重合体)、アクリル系コアシエルポリマー、ポリカーボネート樹脂などを添加してもよい。また、表面改質剤を添加することにより、クラックなどの外観不良を抑制できる。

【0081】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0082】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、アイオノマー樹脂と、抑制剤と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉砕した粉粒体)と他の成分(尿素誘導体など)を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0083】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、その成型加工(特に熔融成型加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、ヒートエージング性を大幅に改善でき、成型加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモルディングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0084】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、アイオノマー樹脂と特定の抑制剤とを含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり2~5μg程度であり、湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり3~6μg程度である。また、成形条件を制御しても、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において表面

積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $1.5 \mu\text{g}$  以下、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $2.5 \mu\text{g}$  以下の成形品を得ることが困難である。

【0085】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $2.0 \mu\text{g}$  以下（ $0 \sim 1.8 \mu\text{g}$ ）、好ましくは  $1.5 \mu\text{g}$  以下（ $0 \sim 1 \mu\text{g}$  程度）、さらに好ましくは  $0 \sim 0.8 \mu\text{g}$ 、特に  $0 \sim 0.7 \mu\text{g}$  程度であり、通常、 $0.01 \sim 0.7 \mu\text{g}$  程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり  $2.5 \mu\text{g}$  以下（ $0 \sim 2 \mu\text{g}$  程度）、好ましくは  $0 \sim 1.7 \mu\text{g}$ 、さらに好ましくは  $0 \sim 1.5 \mu\text{g}$  程度であり、通常、 $0.01 \sim 1.5 \mu\text{g}$  程度である。

【0086】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0087】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0088】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積  $10 \sim 50 \text{ cm}^2$  となる程度）を密閉容器（容量  $20 \text{ ml}$ ）に入れ、温度  $80^\circ\text{C}$  で  $24$  時間放置する。その後、この密閉容器中に水を  $5 \text{ ml}$  注入し、この水溶液のホルマリン量を JIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0089】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0090】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積  $10 \sim 100 \text{ cm}^2$  となる程度）を、蒸留水  $50 \text{ ml}$  を含む密閉容器（容量  $1 \text{ L}$ ）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度  $60^\circ\text{C}$  で  $3$  時間放置する。その後、室温で  $1$  時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量を JIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0091】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、及び特定の抑制剤を含む限り、添加剤（安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、 $50 \sim 100\%$ ）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0092】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0093】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのカリヤープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0094】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材【例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、 $8 \text{ mm}$  ビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど】などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、 $8 \text{ mm}$  ビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0095】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

【0096】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、



アイオノマー樹脂と特定の抑制剤とを含んでいるので、ポリアセタール樹脂の熱安定性（特に成形加工時の熔融安定性）を大幅に改善できる。また、少量の添加でホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着（モールドデポジット）、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

#### 【0097】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0098】なお、実施例及び比較例において、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

【0099】〔乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm<sup>2</sup>）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K 0102, 29.（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を算出した。

\* g/cm<sup>2</sup>）を算出した。

【0100】〔湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量〕平板状成形品（120mm×120mm×2mm）から4辺を切除して得た試験片（100mm×40mm×2mm；総表面積85.6cm<sup>2</sup>）を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶（容量1L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K 0102, 29.（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を算出した。

10

#### 【0101】実施例1～10及び比較例1～2

ポリアセタール樹脂100重量部に、アイオノマー樹脂、抑制剤として尿素誘導体、及び酸化防止剤を表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。さらに、射出成形機により、ペレット状組成物を用いて試験片を成形し、この試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定した。結果を表1に示す。

20

【0102】比較のため、抑制剤として尿素誘導体を添加しない例について、上記と同様にして評価した。

#### 【0103】

#### 【表1】

表1

|   | 実施例        |             |             |             |             |             |             |             |             |             | 比較例        |            |
|---|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
|   | 1          | 2           | 3           | 4           | 5           | 6           | 7           | 8           | 9           | 10          | 1          | 2          |
| ポリアセタール樹脂<br>(重量部)                      | a-1<br>100 | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100  | a-1<br>100 | a-1<br>100 |
| アイオノマー樹脂<br>(重量部)                       | b-1<br>0.1 | b-2<br>0.02 | b-3<br>0.02 | b-4<br>0.02 | b-5<br>0.02 | b-1<br>0.02 | b-1<br>0.02 | b-1<br>0.02 | b-1<br>0.02 | b-1<br>0.02 | —          | b-1<br>0.1 |
| 抑制剤<br>(重量部)                            | c-1<br>0.3 | c-1<br>0.3  | c-1<br>0.3  | c-1<br>0.3  | c-1<br>0.3  | c-2<br>0.3  | c-3<br>0.3  | c-4<br>0.3  | c-5<br>0.3  | c-6<br>0.3  | —          | —          |
| 酸化防止剤<br>(重量部)                          | d-1<br>0.3 | d-1<br>0.3  | d-1<br>0.3  | d-1<br>0.3  | d-1<br>0.3  | d-2<br>0.3  | d-2<br>0.3  | d-2<br>0.3  | d-2<br>0.3  | d-1<br>0.3  | d-1<br>0.3 | d-1<br>0.3 |
| ホルムアルデヒド発生量<br>乾式 (μg/cm <sup>2</sup> ) | 0.2        | 0.3         | 0.2         | 0.2         | 0.4         | 0.3         | 0.9         | 0.3         | 0.8         | 0.5         | 19         | 5.7        |
| ホルムアルデヒド発生量<br>湿式 (μg/cm <sup>2</sup> ) | 0.3        | 0.3         | 0.4         | 0.4         | 0.5         | 0.4         | 1.2         | 0.6         | 1.1         | 0.8         | 13         | 4.7        |

#### 【0104】実施例11及び比較例3～7

各種ペレット状のポリアセタール樹脂100重量部に、アイオノマー樹脂と抑制剤とを表2に示す割合でまぶした。このペレット組成物を用いて、射出成形機により、所定の成形品を成形し、成形品からのホルムアルデヒド発生量を測定した。

40

【0105】比較のため、アイオノマー樹脂と抑制剤とを添加しない例、及びアイオノマー樹脂のみを添加した例について、上記と同様にして評価した。

#### 【0106】実施例12～15

ペレット状のポリアセタール樹脂100重量部〔(a-2), (a-3), (a-4)又は(a-5)〕に、アイオノマー樹脂と尿素誘導体のアラントインとを含むマ

50

スターバッチペレット〔(c-7), (c-8)又は(c-9)〕を表2に示す割合で添加した。このペレット組成物を用いて、射出成形機により、所定の成形品を成形し、成形品からのホルムアルデヒド発生量を測定した。

【0107】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、抑制剤及び酸化防止剤は以下の通りである。

#### 【0108】1. ポリアセタール樹脂

(a-1)：ポリアセタール樹脂コポリマー  
ポリプラスチックス（株）製、「ジュラコン」

(a-2)：ポリアセタール樹脂コポリマー  
ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に酸化防止

剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.3重量部、窒素含有化合物としてメラミン0.05重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、エチレンビスステアリルアミド0.2重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0109】(a-3)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.3重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、着色剤としてPL-D4741Nレッド[大日精化工業(株)製]0.5重量部、窒素含有化合物としてメラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、ポリオキシエチレンモノステアレート(分子量約4,000)0.5重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0110】(a-4)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.3重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、着色剤としてPL-D7A123Nダークブルー[大日精化工業(株)製]0.5重量部、窒素含有化合物としてメラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、ポリオキシエチレンモノステアレート(分子量約4,000)0.5重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0111】(a-5)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.3重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、着色剤としてアセチレンブラック1.0重量部、窒素含有化合物として

メラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、ポリオキシエチレンモノステアレート(分子量約4,000)0.5重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0112】2. アイオノマー樹脂

(b-1)：エチレン-メタクリル酸共重合体の亜鉛アイオノマー

メタクリル酸変性率：15重量%

中和度：23%

10 (b-2)：エチレン-メタクリル酸共重合体の亜鉛アイオノマー

メタクリル酸変性率：15重量%

中和度：50%

(b-3)：エチレン-アクリル酸共重合体のカルシウムアイオノマー

アクリル酸変性率：5重量%

中和度：50%

(b-4)：エチレン-メタクリル酸共重合体のマグネシウムアイオノマー

20 メタクリル酸変性率：15重量%

中和度：50%

(b-5)：エチレン-メタクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマー

メタクリル酸変性率：15重量%

中和度：30%

3. 抑制剤

(c-1)：アラントイン

川研ファインケミカル(株)製

(c-2)：アラントインジヒドロキシアルミニウム

30 川研ファインケミカル(株)製、「ALDA」

(c-3)：CDU(2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロピリミジン)

チッソ旭肥料(株)製

(c-4)：ホルム窒素 2モル粉

三井化学(株)製

(c-5)：クレアチニン

(c-6)：ビウレア

(c-7)：ポリアセタール樹脂(a-1)、0.3重量%の酸化防止剤(d-1)、10重量%のアラントイン(c-1)、10重量%のアイオノマー樹脂(b-1)とを混合し、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製したマスターバッチペレット。

【0113】(c-8)：ポリアセタール樹脂(a-1)、0.3重量%の酸化防止剤(d-1)、10重量%のアラントイン(c-1)、10重量%のアイオノマー樹脂(b-1)、30重量%のベンゾグアナミンとを混合し、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製したマスターバッチペレット。

【0114】(c-9)：ポリアセタール樹脂(a-1)、0.3重量%の酸化防止剤(d-1)、10重量

%のアラントイン (c-1)、10重量%のアイオノマー樹脂 (b-1)、30重量%のCTUGアナミンとを混合し、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製したマスターバッチペレット。

【0115】4. 酸化防止剤

(d-1) : ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) \*

\*プロピオネート]

(d-2) : トリエチレングリコールビス [3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

【0116】

【表2】

表 2

|   | 実施例         |            |            |            |            | 比較例        |            |            |            |            |
|---|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|   | 11          | 12         | 13         | 14         | 15         | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          |
| ポリセー樹脂<br>(重量部)                                 | a-2<br>100  | a-2<br>100 | a-3<br>100 | a-4<br>100 | a-5<br>100 | a-2<br>100 | a-2<br>100 | a-3<br>100 | a-4<br>100 | a-5<br>100 |
| アイノマ樹脂<br>(重量部)                                 | b-1<br>0.1  | —          | —          | —          | —          | —          | b-1<br>0.1 | —          | —          | —          |
| 抑制剤<br>(重量部)                                    | c-1<br>0.05 | c-7<br>0.5 | c-7<br>0.5 | c-8<br>0.5 | c-9<br>0.5 | —          | —          | —          | —          | —          |
| ホルムアルデヒド発生量<br>乾式 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) | 0.3         | 0.4        | 0.9        | 0.5        | 0.6        | 2.7        | 2.5        | 2.6        | 2.7        | 3.0        |

【0117】表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極

めて小さいため、作業環境を大きく改善できるとともに、成形品の品質及び成形性を向上できる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**